

Piezoelectric ceramic material, method for production thereof and electroceramic multi-layer component**Publication number:** DE10101188**Publication date:** 2002-08-01**Inventor:** HAMMER MARIANNE (DE); KUEHLEIN MARC (DE);
BOEDER HORST (DE)**Applicant:** BOSCH GMBH ROBERT (DE)**Classification:****- international:** **C04B35/491; C04B35/493; C04B35/49;** (IPC1-7):
C04B35/50; C04B35/45; C04B35/495**- european:** C04B35/491; C04B35/493**Application number:** DE20011001188 20010112**Priority number(s):** DE20011001188 20010112**Also published as:**WO02055450 (A1)
EP1362020 (A1)
US6773621 (B2)
US2003168624 (A1)
EP1362020 (A0)**Report a data error here**

Abstract not available for DE10101188

Abstract of corresponding document: **US2003168624**

A piezoelectric ceramic material having the molar composition $\text{Pb}(1+c)-x-(3/2a)-1/2(x.b)\text{A}_1x\text{A}_2a(\text{Zr}_y(1-x-b-x.z)\text{Ti}(1-y)(1-x.b-x.w))(\text{B}_1b\text{B}_2z\text{B}_3w)x\text{O}_3$ is described where A1 is selected from the group Ca, Mg, Sr, Ba, or their mixtures; A2 is selected from the group of rare-earth elements or their mixtures; B1 is selected from the group Nb, Ta, or Sb or their mixtures; B2 is Cu or a mixture of Cu with at least one element selected from the group Zn, Ni, Co, or Fe, and B3 is Fe, where the following applies: $0.001 \leq a \leq 0.05$; $0.05 \leq b \leq 0.90$; $0 \leq c \leq 0.04$; $0.005 \leq x \leq 0.03$; $0.5 \leq y \leq 0.55$; $0.05 \leq z \leq 0.90$; $0 \leq w \leq 0.5$. Furthermore, an electroceramic multilayer component is described having insulating layers containing such a material. Finally, two manufacturing methods are described for the ceramic material, the metal ions being used as powdered oxides and/or carbonates, mixed together, and calcined to form the ceramic material, or powdered ZrO_2 and TiO_2 is calcined to form $\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_2$ where $0.50 < y < 0.55$, the $\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_2$ is processed to form a powder and mixed with powdered oxides and/or powdered carbonates of the additional metal ions, and this mixture is then calcined to form the ceramic material.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 101 01 188 A 1

51 Int. Cl.7:
C 04 B 35/50
C 04 B 35/45
C 04 B 35/495

21 Aktenzeichen: 101 01 188.1
22 Anmeldetag: 12. 1. 2001
43 Offenlegungstag: 1. 8. 2002

DE 101 01 188 A 1

71 Anmelder:
Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

72 Erfinder:
Hammer, Marianne, Dr., 70563 Stuttgart, DE;
Kuehlein, Marc, 70839 Gerlingen, DE; Boeder,
Horst, Dr., 71069 Sindelfingen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Piezoelektrisches keramisches Material, Verfahren zu dessen Herstellung und elektrokeramisches Mehrlagenbauteil

57 Es wird ein piezoelektrisches keramisches Material der molaren Zusammensetzung $Pb_{1+(g)}^{1-x-(3/2a)-1/2(x-b)}A^1_xA^2_a(Zr_y(1-x-b-x-z)Ti_{(1-y)(1-x-b-x-w)})(B^1_{bB^2_z})_wO_3$ vorgeschlagen, wobei A^1 aus der Gruppe Ca, Mg, Sr, Ba oder deren Mischungen, A^2 aus der Gruppe der seltenen Erden oder deren Mischungen, B^1 aus der Gruppe Nb, Ta oder Sb oder deren Mischungen ausgewählt ist, B^2 Cu oder eine Mischung von Cu mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe Zn, Ni, Co oder Fe ist, und B^3 Fe ist, wobei gilt: $0,001 \leq a \leq 0,05$; $0,05 \leq b \leq 0,90$; $0 \leq c \leq 0,04$; $0,005 \leq x \leq 0,03$; $0,5 \leq y \leq 0,55$; $0,05 \leq z \leq 0,90$ und $0 \leq w \leq 0,5$. Weiter wird ein elektrokeramisches Mehrlagenbauteil mit Isolierschichten mit einem derartigen Material vorgeschlagen. Schließlich werden zwei Herstellungsverfahren für das keramische Material angegeben, wobei die Metallionen als pulverförmige Oxide und/oder Carbonate eingesetzt, miteinander vermischt und zu dem keramischen Material kalzinieren werden, oder wobei pulverförmiges ZrO_2 und TiO_2 zu $Zr_yTi_{1-y}O_2$ mit $0,50 < y < 0,55$ kalzinieren, dieses zu einem Pulver aufbereiten und mit pulverförmigen Oxiden und/oder pulverförmigen Carbonaten der weiteren Metallionen vermischt, und diese Mischung dann zu dem keramischen Material kalzinieren wird.

DE 101 01 188 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein piezoelektrisches keramisches Material, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie ein elektrokeramisches Mehrlagenbauteil mit einem derartigen piezoelektrischen keramischen Material nach der Gattung der unabhängigen Ansprüche.

Stand der Technik

[0002] Piezoelektrische Keramiken, die beispielsweise in Aktoren eingesetzt werden, sind häufig auf der Basis des Mischkristalles Bleizirkonattitanat (PZT) hergestellt und weisen bei Verwendung geeigneter Additive oder Dotierungen sehr gute Eigenschaftskombinationen wie eine hohe Temperaturbeständigkeit, eine hohe piezoelektrische Ladungskonstante, eine hohe Curie-Temperatur, eine niedrige Dielektrizitätskonstante und eine niedrige Koerzitivfeldstärke auf. Nachteilig ist jedoch, dass sich einige der maximal erreichbaren und gewünschten Eigenschaften dieser PZT-Keramiken bei Verwendung der bekannten Additive ausschließen.

[0003] Betrachtet man eine PZT-Struktur als eine $A^{2+}B^{4+}O_3$ -Struktur, so bezeichnet man Keramiken, die eine A- oder B-Platz-Substitution durch ein höher valentes Kation (Donator) erfahren, als sogenannte "weiche Keramiken". Durch diese Substitution werden Blei-Leerstellen erzeugt, so dass solche Keramiken vor allem eine hohe piezoelektrische Ladungskonstante, eine hohe Dielektrizitätskonstante, einen hohen dielektrischen und mechanischen Verlust, eine niedrige Koerzitivfeldstärke und eine leichte Polarisierbarkeit aufweisen. Typische Additive, die diese Eigenschaften erzeugen sind beispielsweise zu A-Platz-Substitution La^{3+} bzw. allgemein Oxide der Seltenen Erden oder auch Bi^{3+} . Zur B-Platz-Substitution kommt vor allem Ta^{5+} , Nb^{5+} , W^{6+} oder Sb^{5+} in Frage.

[0004] Demgegenüber bezeichnet man PZT-Keramiken, die eine A- oder B-Platz-Substitution durch ein nieder valentes Kation (Akzeptor) erfahren, als sogenannte "harte Keramiken". Hierbei werden Sauerstoff-Leerstellen erzeugt, so dass derartige Keramiken eine niedrige piezoelektrische Ladungskonstante, eine niedrige Dielektrizitätskonstante, einen niedrigen dielektrischen und mechanischen Verlust, eine hohe Koerzitivfeldstärke und einen niedrigen elektrischen Widerstand aufweisen. Weiter sind diese Keramiken in der Regel schwer polarisierbar. Typische Additive, die die genannten Eigenschaften in solchen "harten Keramiken" hervorrufen, sind zur A-Platz-Substitution beispielsweise K^{1+} oder Na^{1+} . Als B-Platz-Substitution kommt vor allem Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} oder Mg^{2+} in Frage.

[0005] Zusammenfassend sind als PZT-Keramiken zur Anwendung in einem Piezoaktor vor allem solche Materialien relevant, die eine Kombination aus Eigenschaften der "weichen Keramiken" und "harten Keramiken" aufweisen. Insbesondere sollte die piezoelektrische Ladungskonstante und die Curie-Temperatur möglichst hoch, d. h. $d_{33} > 500 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$ und $T_C > 300^\circ\text{C}$ sein. Weiter sollte die Dielektrizitätskonstante des erhaltenen Materials möglichst niedrig, d. h. ϵ_{33}/ϵ_0 kleiner 2000 sein.

[0006] Zur Erreichung dieser Anforderungen wurde bereits vorgeschlagen, eine Kodotierung der PZT-Keramik vorzunehmen, die sowohl zur Bildung von Pb-Leerstellen als auch zur Bildung von Sauerstoff-Leerstellen führt. So wurde in DE 196 15 695 C1 vorgeschlagen, rein Donator-dotierte PZT-Grünfolien oberflächlich mit einer Ag_x/Pd_{1-x} -Paste ($x = 0,7$) zu versehen und diese zu stapeln, wobei bei einem nachfolgenden gemeinsamen Sintern der Grünfolie mit der Ag/Pd -Paste (Kofiring) das Silber in die benachbar-

ten Keramikschichten eindiffundiert und als Akzeptor auf einem A-Platz eingebaut wird. Weiter wurde in EP 0 619 279 B1 vorgeschlagen, eine Dotierung mit komplexen Verbindungen der allgemeinen Formulierung $A(B^{1-x}_1B^{2-x}_2)$ mit $A = Pb$ und $B^1 =$ einwertigen, zweiwertigen oder dreiwertigen Kationen und $B^2 =$ dreiwertigen, fünfwertigen oder sechswertigen Kationen vorzunehmen, d. h. beispielsweise Verbindungen der Art $A(W_{1/3}Ni_{2/3})O_3$ oder $A(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, wobei A Blei, Strontium, Calcium oder Barium sein kann.

[0007] Schließlich wurde in WO 99/12865 eine Dotierung einer PZT-Keramik mit bleifreien komplexen Verbindungen vorgeschlagen, die wie der PZT-Mischkristall eine Perowskitstruktur aufweisen, und die unter geringen Zugaben bei gemeinsamer Kalzinierung zu einem einphasigen Mischkristall reagieren. Solche Verbindungen weisen die allgemeine Zusammensetzung $A^{2+}B^{1+}_{0,25}B^{5+}_{0,75}O_3$ mit $A =$ Barium und/oder Strontium, $B^1 =$ Kalium und/oder Natrium und $B^2 =$ Niob, Tantal oder Antimon, auf. Die erforderlichen Sintertemperaturen zur Herstellung eines elektrokeramischen Mehrlagenbauteils mit einem solchen piezoelektrischen keramischen Material liegen gemäß WO 99/12865 bei unter 1150°C .

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines piezoelektrischen keramischen Materials mit möglichst hoher thermischer Stabilität, hoher piezoelektrischer Ladungskonstante und Curie-Temperatur sowie niedriger Dielektrizitätskonstante, niedrigen elektromechanischen Verlusten, einer niedrigen Koerzitivfeldstärke und einer niedrigen elektrischen Leitfähigkeit. Weiter war es Aufgabe, ein Material bereitzustellen, dass bei Temperaturen von unter 1000°C gesintert werden kann, damit bei der Herstellung elektrokeramischer Mehrlagenbauteile mit diesem Material eine preiswertere Innenelektroden-Paste zum Einsatz kommen kann als die bisher übliche.

Vorteile der Erfindung

[0009] Das erfindungsgemäße piezoelektrische keramische Material hat gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil einer hohen thermischen Stabilität, einer piezoelektrischen Ladungskonstante d_{33} größer $500 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$, einer Curie-Temperatur T_C größer 300°C , einer Dielektrizitätskonstante ϵ_{33}/ϵ_0 kleiner 2000 und einer Koerzitivfeldstärke kleiner $1,2 \text{ kV/mm}$ bei geringen elektromechanischen Verlusten und einer niedrigen elektrischen Leitfähigkeit auf. Weiter ist dieses piezoelektrische keramische Material beispielsweise zusammen mit Elektrodenpastenschichten auf Basis von Kupfer oder Ag_x/Pd_{1-x} mit $x \geq 0,7$, wobei t für den Massenanteil steht, bei Temperaturen von weniger als 1000°C in einem Kofiring-Prozess zu einem elektromechanischen Mehrlagenbauteil sinterbar, wobei dieses Sintern zusätzlich vorteilhaft unter Luft, Stickstoff oder stickstoffhaltiger Gasatmosphäre stattfinden kann.

[0010] Insbesondere ermöglicht es diese niedrige Sinter-temperatur, als Material für die Elektrodenpastenschichten ein Silber-Palladium-Gemisch einzusetzen, dessen Silbergehalt deutlich über 70 Massenprozent liegt und das billiger ist als Innenelektrodenmaterialien auf Platin-Basis bzw. Innenelektroden mit höherem Palladium-Anteil.

[0011] Auch die der Verwendung edelmetallfreier Elektrodenpastenschichten bzw. edelmetallfreier Pasten wie beispielsweise Kupfer-Pasten bietet erhebliche Kostenvorteile, wobei durch Zusatz von Kupferoxid zu dem piezoelektrischen keramischen Material als Additiv- bzw. Dotierstoff gleichzeitig eine unerwünschte Diffusion von Kupfer aus den Innenelektroden-schichten in das benachbarte keramische Material verhindert werden kann. In diesem Fall ist

durch den Kupferoxid-Zusatz zu der PZT-Keramik bereits eine Sättigung mit Kupfer-Ionen gegeben. Im Übrigen verringert die Möglichkeit Kupfer alternativ zu Silber/Palladium einzusetzen die Abhängigkeit des Preises der erhaltenen elektrokeramischen Mehrlagenbauteile von dem hochspekulativen Palladium-Preis bzw. Platin-Preis.

[0012] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des piezoelektrischen keramischen Materials ist vorteilhaft, dass alle neben Blei, Zirkonium und Titan eingesetzten Additive bzw. Dotierstoffe als pulverförmige Oxide oder Carbonate eingesetzt werden können, die kostengünstig und in großen Mengen verfügbar sind.

[0013] Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen.

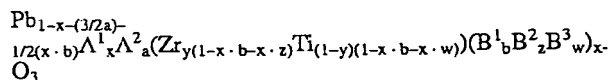
[0014] So ist vorteilhaft, dem piezoelektrischen keramischen Material als ein Dotierungselement Kupfer in Form eines Cu^{1+} - und/oder Cu^{2+} -Ions zuzusetzen, das dies ein Sintern von keramischen Grünfolien, denen dieses Material als keramischer Bestandteil zugesetzt ist, zusammen mit einer kupferhaltigen Elektrodenpastenschicht unter Luft, Stickstoff oder stickstoffhaltiger Atmosphäre ermöglicht.

[0015] Im Übrigen kann das erhaltene piezoelektrische Material vorteilhaft sowohl eine stöchiometrische Zusammensetzung aufweisen als auch eine Zusammensetzung, die ein Bleioxid, insbesondere PbO , im stöchiometrischen Überschuss enthält, was zu einer weiteren Erniedrigung der Sintertemperatur führt.

[0016] Darüber hinaus ist es einfach in bekannter Weise zu einem gießfähigen Schlicker oder einer extrusionsfähigen Masse zur Herstellung keramischer Grünfolien verarbeitbar.

Ausführungsbeispiele

[0017] Die Erfindung geht aus von einem piezoelektrischen Keramikmaterial auf der Basis von Bleizirkonatantitanat (PZT) mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}^{2-}_3$, das mit einer Kodotierung mit Donatoren und Akzeptoren versehen ist. Diese Kodotierung wird durch Zusatz von pulverförmigen Oxiden und/oder pulverförmigen Carbonaten mit entsprechenden Metall-Ionen erreicht und erfolgt sowohl auf den A^{2+} -Plätzen als auch auf den B^{4+} -Plätzen der PZT-Keramik. Auf diese Weise bleibt durch eine Ladungskompensation der Bleileerstellen und der Sauerstoffleerstellen die gesamte Defektkonzentration in dem erhaltenen piezoelektrischen keramischen Material gering, was die Stabilität von dessen Struktur und damit die piezoelektrische Aktivität und thermische Stabilität erhöht. Im stöchiometrischen Fall lautet die allgemeine Formulierung des piezoelektrischen keramischen Materials:



wobei A^1 aus der Gruppe Ca, Mg, Sr, Ba oder deren Mischungen ausgewählt ist, A^2 aus der Gruppe der Seltenen Erden, insbesondere La, oder deren Mischungen ausgewählt ist, B^1 aus der Gruppe Nb, Ta oder Sb oder deren Mischungen ausgewählt ist, B^2 Cu oder eine Mischung von Cu mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe Zn, Ni, Co oder Fe ist, und B^3 Fe ist, mit der Maßgabe, dass für a, b, c, x, y, z und w gilt:

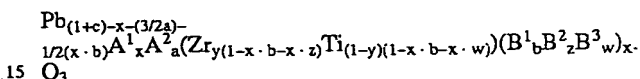
$$\begin{aligned} 0,001 &\leq a \leq 0,05 \\ 0,05 &\leq b \leq 0,90 \\ 0,005 &\leq x \leq 0,03 \\ 0,5 &\leq y \leq 0,55 \end{aligned}$$

$$0,05 \leq z \leq 0,90$$

$$0 \leq w \leq 0,5$$

[0018] Die Zahlenangaben für a, b, x, y, z und w sind dabei jeweils in Mol zu verstehen.

[0019] Alternativ zu der vorstehenden Zusammensetzung kann beispielsweise auch ein Bleioxid, insbesondere PbO , im stöchiometrischen Überschuss zugesetzt sein, so dass das erhaltene piezoelektrische keramische Material insgesamt eine nicht stöchiometrische Zusammensetzung aufweist. In diesem Fall lautet die allgemeine Formulierung des piezoelektrischen keramischen Materials:



mit A^1 , A^2 , B^1 , B^2 und B^3 wie vorstehend und der Maßgabe, dass für a, b, c, x, y, z und w gilt:

$$0,001 \leq a \leq 0,05$$

$$0,05 \leq b \leq 0,90$$

$$0 \leq c \leq 0,04$$

$$0,005 \leq x \leq 0,03$$

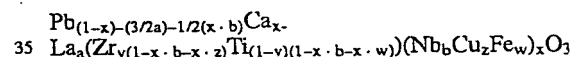
$$0,5 \leq y \leq 0,55$$

$$0,05 \leq z \leq 0,90$$

$$0 \leq w \leq 0,5$$

[0020] Im stöchiometrischen Fall gilt somit für das erhaltene piezoelektrische keramische Material die Bedingung $c = 0$, während im nicht stöchiometrischen Fall für c die Bedingung $0,05 \leq c \leq 0,04$ gilt.

[0021] Ein bevorzugtes piezoelektrisches keramisches Material, das sich besonders für eine Anwendung in Piezoelementen eignet, ist ein Material der Formulierung:



mit:

$$0,0025 \leq a \leq 0,01$$

$$0,5 \leq b \leq 0,9$$

$$0,01 \leq x \leq 0,025$$

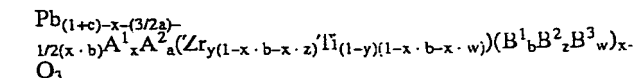
$$0,05 \leq w \leq 0,3$$

$$0,51 \leq y(1-(x \cdot b) - (x \cdot z)) \leq 0,55$$

$$0,45 \leq (1-y)(1-(x \cdot b) - (x \cdot w)) \leq 0,49$$

$$0,05 \leq w \leq 0,3$$

[0022] An dieser Stelle sei betont, dass der Anteil des Sauerstoffs in allen vorstehenden Formulierungen des piezoelektrischen keramischen Materials durch eingebrachte oder beim Sintern erzeugte Sauerstoffleerstellen in der Regel nicht exakt durch O_3 sondern präziser durch $\text{O}_{3-\delta}$ zu beschreiben ist, wobei δ kleiner als 0,01, insbesondere kleiner als 0,004 ist. Da die Bildung von Sauerstoffleerstellen bei derartigen Materialien stets auftritt, und innerhalb der genannten Grenzen nicht präzise messbar ist, wird im Rahmen dieser Patentanmeldung unter der Formulierung



in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Fachverständnis auch ein Material verstanden, das Sauerstoffleerstellen innerhalb der genannten Grenzen aufweist.

[0023] Konkrete Beispiele für die von den vorgenannten Formulierungen erfassten Materialien sind:

65 $\text{Pb}_{0,965} \text{Ca}_{0,02} \text{La}_{0,005} \text{Zr}_{0,5194} \text{Ti}_{0,4606} \text{Nb}_{0,015} \text{Fe}_{0,003} \text{Cu}_{0,002} \text{O}_{3-\delta}$
mit $x = 0,02$, $a = 0,005$, $y = 0,53$, $b = 0,75$, $z = 0,1$, $c = 0$ und $w = 0,15$ sowie δ kleiner 0,004.

[0024] $\text{Pb}_{0,9685} \text{Ca}_{0,02} \text{La}_{0,002} \text{Zr}_{0,5194} \text{Ti}_{0,4606} \text{Nb}_{0,017} \text{Fe}_{0,002} \text{Cu}_{0,001} \text{O}_{3-\delta}$
mit $x = 0,02$, $a = 0,002$, $y = 0,53$, $b = 0,85$, $z = 0,05$; $c = 0$ und $w = 0,1$ sowie δ kleiner 0,004.

[0025] $\text{Pb}_{0,9687} \text{Ca}_{0,02} \text{La}_{0,0025} \text{Zr}_{0,5194} \text{Ti}_{0,4606} \text{Nb}_{0,015} \text{Zn}_{0,002} \text{Co}_{0,002} \text{Cu}_{0,001} \text{O}_{3-\delta}$
mit $x = 0,02$, $a = 0,0025$, $y = 0,53$, $b = 0,75$, $z = 0,25$, $c = 0$ und $w = 0$ sowie δ kleiner 0,004.

[0026] $\text{Pb}_{0,9678} \text{Ca}_{0,018} \text{La}_{0,005} \text{Zr}_{0,5203} \text{Ti}_{0,4614} \text{Nb}_{0,0135} \text{Zn}_{0,003} \text{Cu}_{0,0018} \text{O}_{3-\delta}$
mit $x = 0,02$, $a = 0,0025$, $y = 0,53$, $b = 0,75$, $z = 0,25$, $c = 0$ und $w = 0$ sowie δ kleiner 0,004.

[0027] $\text{Pb}_{0,9978} \text{Ca}_{0,018} \text{La}_{0,005} \text{Zr}_{0,5203} \text{Ti}_{0,4614} \text{Nb}_{0,0135} \text{Zn}_{0,003} \text{Cu}_{0,0018} \text{O}_{3-\delta}$
mit $x = 0,02$, $a = 0,0025$, $y = 0,53$, $b = 0,75$, $z = 0,25$; $c = 0,03$ und $w = 0$ sowie δ kleiner 0,004.

[0028] $\text{Pb}_{0,9878} \text{Ca}_{0,02} \text{La}_{0,0025} \text{Zr}_{0,2} \text{Ti}_{0,46} \text{Nb}_{0,015} \text{Zn}_{0,002} \text{Co}_{0,002} \text{Cu}_{0,001} \text{O}_{3-\delta}$
mit $x = 0,02$, $a = 0,0025$, $y = 0,53$, $b = 0,75$, $z = 0,25$, $c = 0,02$ und $w = 0$ sowie δ kleiner 0,004.

[0029] Zur Weiterverarbeitung eines solchen piezoelektrischen keramischen Materials zu einem elektrokeramischen Mehrlagenbauteil, insbesondere einem Piezoaktor, einem Thermistor oder einem Kondensator, mit einer Mehrzahl von übereinander angeordneten Isolierschichten aus dem piezoelektrischen keramischen Material und bereichsweise dazwischen befindlichen Innenelektroden-schichten, die zumindest weitgehend aus Kupfer oder $\text{Ag}/\text{Pd}_{1-t}$, bestehen, wobei $t \geq 0,7$, insbesondere $> 0,7$, vorzugsweise $> 0,8$ ist, wird zunächst eines der vorstehend beschriebenen Materialien in bekannter Weise zu einem gießfähigen Schlicker bzw. zu einer extrusionsfähigen Masse verarbeitet und danach entweder mittels Foliengießen oder Extrusion zu einer Grünfolie geformt, getrocknet und in üblicher Weise oberflächlich bereichsweise mit einer Schicht einer leitfähigen Innenelektrodenpaste versehen. Diese Innenelektrodenpaste ist bevorzugt eine Paste auf Basis von Kupfer oder einer der beschriebenen Silber-Palladium-Mischungen.

[0030] Nachdem die keramischen Grünfolien, die beispielsweise eine Dicke von 30 μm bis 150 μm aufweisen, mit der leitfähigen Innenelektrodenpaste bedruckt worden sind, werden sie gestanzt, gestapelt und laminiert, wobei die Schichtzahl der Isolierschichten mit dem piezoelektrischen keramischen Material üblicherweise zwischen 10 und 500 Schichten liegt. Nach dem Laminieren folgt dann ein bekannter Kofiring-Prozess unter Luft, Stickstoff oder stickstoffhaltiger Gasatmosphäre bei Sinter-temperaturen unter 1000°C.

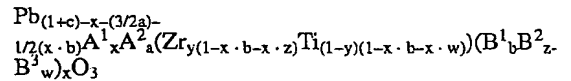
[0031] Bei diesem Sintern entstehen aus den keramischen Grünfolien die Isolierschichten und aus den Elektrodenpastenschichten die Innenelektroden-schichten des elektrokeramischen Mehrlagenbauteils, das danach als dichter Keramik-Elektroden-Verbund vorliegt und beispielsweise nach Anbringen einer Außenkontaktierung der Innenelektroden als Piezoaktor verwendbar ist. Beim Sintern werden im Übrigen die Elektrodenpastenschichten in metallische Innenelektroden-schichten überführt, die zumindest dann weitgehend entweder aus Kupfer oder der beschriebenen Silber-Palladium-Legierung bestehen.

[0032] Als Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen piezoelektrischen keramischen Materialien eignet sich einerseits die sogenannte "Columbitmethode", wie sie von T. R. Shrout et al., J. Am. Ceram. Soc., 73, (7), Seiten 1862-1867, (1990), beschrieben ist. Im Einzelnen werden dabei zunächst pulverförmiges Zirkoniumdioxid und pulverförmiges Titandioxid zu $\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_2$ mit $0,5 < y < 0,55$ (Angabe in Mol) kalziniert, das erhaltene $\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_2$ zu einem Pulver aufbereitet, dieses im Weiteren als Precursor

dienende Pulver dann mit pulverförmigen Oxiden und/oder pulverförmigen Carbonaten der weiteren Ionen Blei, Eisen, A^1 , A^2 , B^1 und B^2 vermischt, und diese Pulvermischung dann zu dem piezoelektrischen keramischen Material in Form eines homogenen PZT-Mischkristalles kalziniert. Alternativ kann als Herstellungsverfahren auch ein "mixed-oxide"-Verfahren eingesetzt werden, d. h. es werden zunächst alle in das herzustellende piezoelektrische keramische Material einzusetzenden Ionen als pulverförmige Oxide und/oder pulverförmige Carbonate eingesetzt, miteinander vermischt und dann zu dem piezoelektrischen keramischen Material kalziniert. Die einzusetzenden Mengen der jeweiligen Oxide bzw. Carbonate ergeben sich dabei aus der zu erhaltenden Zusammensetzung des piezoelektrischen keramischen Materials.

Patentansprüche

1. Piezoelektrisches keramisches Material mit der, abgesehen von Sauerstoffleerstellen, molaren Zusammensetzung:



wobei A^1 aus der Gruppe Ca, Mg, Sr, Ba oder deren Mischungen ausgewählt ist, A^2 aus der Gruppe der Seltenen Erden, insbesondere La, oder deren Mischungen ausgewählt ist, B^1 aus der Gruppe Nb, Ta oder Sb oder deren Mischungen ausgewählt ist, B^2 Cu oder eine Mischung von Cu mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe Zn, Ni, Co oder Fe ist, und B^3 Fe ist, mit der Maßgabe, dass für a , b , c , x , y , z und w gilt:
 $0,001 \leq a \leq 0,05$
 $0,05 \leq b \leq 0,90$
 $0 \leq c \leq 0,04$
 $0,005 \leq x \leq 0,03$
 $0,5 \leq y \leq 0,55$
 $0,05 \leq z \leq 0,90$
 $0 \leq w \leq 0,5$.

2. Piezoelektrisches keramisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $0,005 \leq c \leq 0,04$.

3. Piezoelektrisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $c = 0$.

4. Piezoelektrisches Material nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass A^1 ein zweiwertiges Ion, A^2 ein dreiwertiges Ion, B^1 ein fünfwertiges Ion, B^2 ein einwertiges Ion, ein zweiwertiges Ion oder eine Mischung aus mindestens einem einwertigen Ion und mindestens einem zweiwertigen Ion, und B^3 ein dreiwertiges Fe-Ion ist.

5. Piezoelektrisches keramisches Material nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei $c = 0$, A^1 Ca, A^2 La, B^1 Nb und B^2 Cu ist.

6. Piezoelektrisches Material nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass für a , b , x , y , z und w gilt:
 $0,0025 \leq a \leq 0,01$
 $0,5 \leq b \leq 0,9$

$0,01 \leq x \leq 0,025$

$0,05 \leq w \leq 0,3$

$0,51 \leq y(1 - (x \cdot b) - (x \cdot z)) \leq 0,55$

$0,45 \leq (1 - y)(1 - (x \cdot b) - (x \cdot w)) \leq 0,49$

$0,05 \leq w \leq 0,3$.

7. Elektrokeramisches Mehrlagenbauteil, insbesondere Piezoaktor, Thermistor oder Kondensator, mit einer Mehrzahl von übereinander angeordneten Isolier-

schichten mit einem piezoelektrischen keramischen Material nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 6, die zumindest bereichsweise durch oberflächlich aufgebraute Innenelektroden-schichten voneinander getrennt sind.

8. Elektrokeramisches Mehrlagenbauteil nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Innenelektroden-schichten zumindest weitgehend aus Kupfer oder $\text{Ag}_t/\text{Pd}_{1-t}$ bestehen, wobei $t \geq 0,7$, insbesondere $t > 0,7$ ist und für den Massenanteil steht.

9. Elektrokeramisches Mehrlagenbauteil nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es durch Sintern eines Stapels mit keramischen Grünfolien mit einem piezoelektrischen keramischen Material nach einem der Ansprüche 1 bis 6, die zumindest bereichsweise oberflächlich durch Elektrodenpastenschichten mit Kupfer oder $\text{Ag}_t/\text{Pd}_{1-t}$ mit $t \geq 0,7$ voneinander getrennt sind, bei Temperaturen unter 1000°C in einem Kofring-Prozess hergestellt worden ist, wobei aus den keramischen Grünfolien die Isolierschichten und aus den Elektrodenpastenschichten die Innenelektroden-schichten entstanden sind.

10. Verfahren zur Herstellung eines piezoelektrischen keramischen Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Ionen Pb, Zr, Ti, Fe, A^1 , A^2 , B^1 und B^2 zunächst als pulverförmige Oxide und/oder Carbonate eingesetzt, miteinander vermischt und dann zu dem keramischen Material kalziniert werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei ein Bleioxid, insbesondere PbO , im stöchiometrischen Überschuss eingesetzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die eingesetzten pulverförmigen Oxide und/oder Carbonate derart eingesetzt werden, dass das piezoelektrische keramische Material eine stöchiometrische Zusammensetzung aufweist.

13. Verfahren zur Herstellung eines piezoelektrischen keramischen Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei zunächst pulverförmiges ZrO_2 und pulverförmiges TiO_2 zu $\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_2$ mit $0,50 < y < 0,55$ kalziniert, das $\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_2$ zu einem Pulver aufbereitet, dieses Pulver mit pulverförmigen Oxiden und/oder pulverförmigen Carbonaten der Ionen Pb, Fe, A^1 , A^2 , B^1 , B^2 vermischt, und diese Pulvermischung dann zu dem keramischen Material kalziniert wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei ein Bleioxid, insbesondere PbO , im stöchiometrischen Überschuss eingesetzt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die eingesetzten pulverförmigen Oxide und/oder Carbonate derart eingesetzt werden, dass das piezoelektrische keramische Material eine stöchiometrische Zusammensetzung aufweist.

55

60

65

- Leerseite -